

## НЕЦЕНТРАЛЬНОСТЬ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ Pb и Sn, ИНДУЦИРОВАННАЯ СИЛЬНЫМ ЛОКАЛЬНЫМ НАПРЯЖЕНИЕМ В РЕШЕТКЕ GeTe

А.И.Лебедев<sup>1)</sup>, И.А.Случинская, В.Н.Демин, И.Манро\*<sup>2)</sup>

*Физический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова  
119899 Москва, Россия*

*\*Daresbury Laboratory  
Warrington, Cheshire WA4 4AD, UK*

Поступила в редакцию 12 марта 1996 г.

С помощью исследований EXAFS в образцах  $\text{Ge}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Te}$  и  $\text{Ge}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{Te}$  обнаружена нецентральность примесных атомов большого размера – атомов Pb и Sn, замещающих атомы Ge в решетке GeTe. Переход примесных атомов в нецентральное положение в условиях сильного локального напряжения объясняется участием неподеленной электронной пары примесных атомов в образовании химической связи.

PACS: 61.10.H, 87.64.F, 61.72.J

Легиrowание кристаллов примесями является широко используемым способом управления их свойствами. Однако для понимания особенностей легирующего действия примесей необходимо знание их микроскопического состояния. Одним из современных методов получения такой информации является изучение протяженной тонкой структуры в спектрах рентгеновского поглощения (EXAFS), с помощью которого можно определить расстояния, число и тип атомов в нескольких ближайших координационных сферах вокруг возбуждаемого атома.

В настоящей работе описаны неожиданные результаты, полученные при изучении локального окружения примесных атомов Pb и Sn в образцах GeTe с помощью EXAFS.

Исследования проводились на образцах  $\text{Ge}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Te}$  и  $\text{Ge}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{Te}$ , полученных сплавлением теллурида германия состава  $\text{GeTe}_{1.008}$  с PbTe и SnTe<sub>1.008</sub>. Образцы отжигались при 545–590°C в течение 50 час и закаливались в холодной воде во избежание распада твердого раствора. Кристаллическая структура всех образцов при 300K отвечала ромбоэдрической  $\alpha$ -фазе GeTe. Гомогенность образцов была подтверждена рентгеновскими исследованиями. Спектры EXAFS записывались на станциях 7.1 и 9.3 в лаборатории Дарсбери (Великобритания) в окрестности  $K$ -краев поглощения Ge (11.103 кэВ), Sn (29.200 кэВ) и  $L_{III}$ -края Pb (13.055 кэВ) в геометрии на прохождение при 77K. Полученные спектры обрабатывались традиционным способом [1] и сопоставлялись с теоретическими кривыми, рассчитанными с помощью программы FEFF3 [2].

На рис.1 точками показана функция EXAFS  $k\chi(k)$ , полученная на  $L_{III}$ -краю поглощения Pb в образце  $\text{Ge}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Te}$ . Сравнение этой функции с функцией EXAFS, полученной в тех же условиях на образце PbTe (пунктирная линия на рисунке), показывает, что не только форма огибающей, но и

<sup>1)</sup>e-mail: ail-f@scon.phys.msu.su

<sup>2)</sup>I.H.Munro

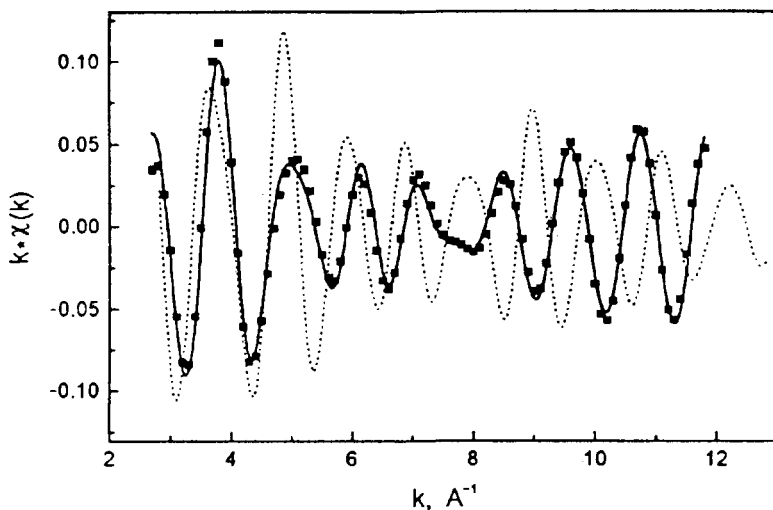


Рис.1. Зависимости  $k\chi(k)$ , полученные на  $L_{III}$ -краю поглощения атомов Pb в образцах  $Ge_{0.9}Pb_{0.1}Te$  (точки) и  $PbTe$  (пунктирная линия) при 77 К. С помощью фурье-фильтрации в диапазоне  $R = 1.4 - 4.3 \text{ \AA}$  в приводимых спектрах оставлена информация только о двух первых координационных сферах. Сплошная кривая – наилучшая теоретическая аппроксимация данных для  $Ge_{0.9}Pb_{0.1}Te$  в модели с двумя расстояниями до ближайших атомов Te и одинаковым расстоянием до атомов Ge и Pb во второй координационной сфере

период осцилляций в спектрах существенно различаются. Это означает, что локальное окружение атомов Pb в  $Ge_{0.9}Pb_{0.1}Te$  и  $PbTe$  качественно различны. Количественная расшифровка данных для образца  $Ge_{0.9}Pb_{0.1}Te$  показала, что модель, в которой все атомы Te в первой координационной сфере располагаются на одном расстоянии, не может хорошо описать экспериментальные данные. Хорошего согласия (см. рис.1) удастся достигнуть в модели, в которой ближайшие атомы теллура располагаются на двух разных расстояниях,  $3.03 \pm 0.01$  и  $3.24 \pm 0.02 \text{ \AA}$ <sup>3)</sup>. Соответствующие этим расстояниям координационные числа равны  $4.2 \pm 0.6$  и  $1.8 \pm 0.7$ . Атомы Ge и Pb во второй координационной сфере располагаются на среднем расстоянии  $4.27 \pm 0.02 \text{ \AA}$ , которое совпадает с соответствующим расстоянием, определенным из рентгеновских данных.

Крупные атомы Pb, которые согласно полученным данным замещают атомы Ge, создают в решетке  $GeTe$  сильные локальные напряжения. Об этом свидетельствуют найденные расстояния Pb–Te в первой координационной сфере, которые превышают среднее межатомное расстояние Ge–Te в  $GeTe$  ( $2.99 \text{ \AA}$ ), и заниженные значения факторов Дебая–Уоллера для связей Pb–Te в  $Ge_{0.9}Pb_{0.1}Te$  ( $\sigma^2 = 0.002 - 0.005 \text{ \AA}^2$ ) по сравнению с данными для  $PbTe$  ( $\sigma^2 = 0.006 \text{ \AA}^2$ ).

В полученных результатах обращают на себя внимание два удивительных факта: появление двух разных расстояний Pb–Te в первой координационной сфере и то, что длина короткой связи Pb–Te на  $0.16 \text{ \AA}$  меньше длины той же связи в  $PbTe$  (по данным наших измерений EXAFS, длина связи Pb–Te в  $PbTe$  равна  $3.19 \text{ \AA}$  при 77 К). В более ранних исследованиях EXAFS было показано,

<sup>3)</sup> Все приводимые в работе расстояния, полученные на краю поглощения Pb, следует увеличить на  $0.03 \text{ \AA}$ , чтобы учесть систематическую ошибку, возникающую, по-видимому, при расчете фазы центрального атома для тяжелого атома Pb в программе FEFF.

что длины связей в изоэлектронных твердых растворах замещения обычно не отклоняются более чем на  $0.03-0.04 \text{ \AA}$  от длин связей в исходных бинарных соединениях, поэтому найденное нами столь большое изменение длины связи ( $0.16 \text{ \AA}$ ) может свидетельствовать об изменении характера химической связи в твердом растворе  $\text{Ge}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Te}$ . Появление двух длин связей Pb-Te допускает две возможные интерпретации данных: 1) все атомы Pb нецентральны; 2) существуют два различных (скорее всего, centrosимметричных) состояния атомов Pb в узлах решетки.

Несмотря на кажущуюся невозможность проявления нецентральности атомами Pb в условиях сильного локального напряжения, создаваемого ими в решетке, мы склонны из двух указанных интерпретаций отдать предпочтение идее нецентральности. Действительно, если допустить, что правильна модель с двумя различными состояниями Pb, то единственной причиной различия длин связей Pb-Te может быть различие зарядовых состояний свинца. Однако переход половины атомов Pb в состояние с более высокой валентностью (которое могло бы объяснить уменьшение межатомного расстояния до  $3.03 \text{ \AA}$ ) неизбежно должен был бы сопровождаться изменением электрических свойств кристаллов, что противоречит имеющимся экспериментальным данным [3].

Гораздо логичнее, по нашему мнению, можно объяснить нецентральность атомов Pb. Заметное уменьшение одной из длин связей Pb-Te в  $\text{Ge}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Te}$  по сравнению с PbTe очевидно указывает на изменение характера химической связи в твердом растворе. Это возможно благодаря существованию на  $6s$ -оболочке атома свинца неподеленной электронной пары, которая в PbTe находится в стереохимически неактивном состоянии, но в принципе может более активно участвовать в образовании химической связи. Очевидным следствием такого участия будет перестройка локального окружения атома Pb и его смещение из узлового положения.

Аргументом в пользу возможности смещения Pb из узлового положения являются результаты исследования фазового перехода (ФП) в PbTe, происходящего из структуры NaCl в структуру GeS при давлении 50 кбар [4]. Они показали, что изменение локальной координации атомов Pb от 6 до  $2+1+2+1$  при ФП сопровождается заметным (около 5%) уменьшением объема элементарной ячейки. Таким образом, перестройка локального окружения атомов Pb позволяет снизить упругую энергию кристалла, делая тем самым смещение атомов свинца в условиях сильного локального давления энергетически выгодным.

Аналогичные результаты были получены и для примеси Sn в GeTe. Как следует из рис.2, функции  $k\chi(k)$ , полученные на  $K$ -краю поглощения Sn для образцов  $\text{Ge}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{Te}$  и SnTe, качественно различаются. Несмотря на более низкое отношение сигнал/шум в спектрах и их загрязнение глитчами, было установлено, что длины связей Sn-Te в твердом растворе составляют  $2.97 \pm 0.01$  и  $3.18 \pm 0.03 \text{ \AA}$  по сравнению с  $3.14 \pm 0.01 \text{ \AA}$  в SnTe, а координационное число, соответствующее короткой связи Sn-Te в  $\text{Ge}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{Te}$ , составляет приблизительно 3. Атомы Ge и Sn во второй координационной сфере располагаются на среднем расстоянии  $4.20 \pm 0.04 \text{ \AA}$ .

Эти результаты показывают, что характер химической связи Sn-Te в  $\text{Ge}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{Te}$  и SnTe также существенно различен, и несмотря на больший размер замещающих атомов Sn, они смещены из узловых положений. Качественно схожие результаты, полученные для примесных атомов Pb и Sn при

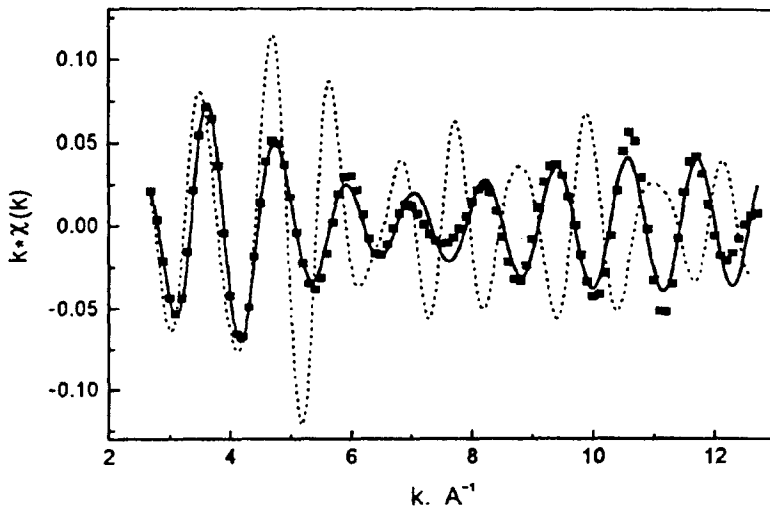


Рис.2. Зависимости  $k\chi(k)$ , полученные на К-краю поглощения атомов Sn в образцах  $\text{Ge}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{Te}$  (точки) и  $\text{SnTe}$  (пунктирная линия) при 77 К. С помощью фурье-фильтрации в диапазоне  $R = 1.85 - 4.2 \text{ \AA}$  в приводимых спектрах оставлена информация только о двух первых координационных сферах. Сплошная кривая - наилучшая теоретическая аппроксимация данных для  $\text{Ge}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{Te}$  в модели с двумя расстояниями до ближайших атомов Te и одинаковым расстоянием до атомов Ge и Sn во второй координационной сфере

их вхождении в решетку GeTe, наводят на мысль об общности наблюдаемого явления.

Интересно, что образцы  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  и  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  с невысокой концентрацией атомов Ge ( $x < 0.2$ ) ранее уже исследовались с помощью EXAFS [5,6]. В этих работах была установлена нецентральность атомов Ge, однако никаких аномалий в длинах связей Pb-Te и Sn-Te (кроме возрастания фактора Дебая-Уоллера для связи Pb-Te в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ , свидетельствующего о смещении подрешеток в полярной фазе) авторы не заметили.

В заключение заметим, что все известные до сих пор экспериментальные данные о нецентральных примесях замещения касались атомов, размер которых меньше размера замещаемого атома матрицы [7]. Полученные в настоящей работе результаты, по нашему мнению, открывают качественно новый, ранее неизвестный тип нецентральных примесей *большого* радиуса в кристаллах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 95-02-04644).

1. P.A.Lee, P.H.Citrin, P.Eisenberger, and B.M.Kincaid, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 769 (1981).
2. J.Mustre de Leon, J.J.Rehr, S.I.Zabinsky, and R.C.Albers, *Phys. Rev.* **B44**, 4146 (1991).
3. Н.Х.Абрикосов, Е.С.Авилов, О.Г.Карпинский, Л.Е.Шелимова, *Неорг. матер.* **17**, 1586 (1981).
4. С.С.Кабалкина, Н.Р.Серебряная, Л.Ф.Верещагин, *ФТТ*, **10**, 733 (1968).
5. Q.T.Islam and V.A.Bunker, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2701 (1987).
6. V.A.Bunker, Q.T.Islam, and W.F.Pong, *Physica B* **158**, 578 (1989).
7. А.М.Стоунхэм, *Теория дефектов в твердых телах*, М.: Мир, 1978, т.2, гл.21 (А.М.Stoneham, *Theory of defects in solids*, Oxford: Clarendon Press, 1975).